

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2000-505043  
(P2000-505043A)

(43)公表日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 4 B 35/626		C 0 4 B 35/56	1 0 1 P
35/565		H 0 1 L 21/02	B
H 0 1 L 21/02		C 0 4 B 35/56	1 0 1 B

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 50 頁)

(21)出願番号 特願平10-538602  
(86) (22)出願日 平成10年2月27日(1998.2.27)  
(85)翻訳文提出日 平成11年5月14日(1999.5.14)  
(86)国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 0 3 8 3 1  
(87)国際公開番号 W O 9 8 / 3 9 2 7 0  
(87)国際公開日 平成10年9月11日(1998.9.11)  
(31)優先権主張番号 0 8 / 8 0 5 , 8 4 3  
(32)優先日 平成9年3月3日(1997.3.3)  
(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 サンゴパン インダストリアル セラミックス, インコーポレイティド  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ  
01615-0138, ウースター, ボックス ナンバー 15138, ニュー ボンド ストリート 1  
(72)発明者 ホームズ, トーマス エム.  
アメリカ合衆国, マサチューセッツ  
01566, スターブリッジ, ウッドサイドサークル 25  
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温圧縮炭化ケイ素ウェハー及びダミーウェハーとしてのその使用方法

(57)【要約】

本発明は、低い鉄不純物レベルを持つ高温圧縮炭化ケイ素ダミーウェハー、及びシリコンウェハー処理の用途での高温圧縮炭化ケイ素ダミーウェハーの使用方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

1. シリコンウェハの処理における炭化ケイ素セラミックウェハの使用方法であって、以下のa)及びb)の工程を含む方法。

a) ウェハの挿入のために形成された複数のスロットを持ち、第1のスロットはシリコンウェハを挿入されており、第2のスロットは炭化ケイ素ダミーウェハを挿入されているウェハポートを供給する工程であって、該炭化ケイ素ダミーウェハが約0.3mm～約1.0mmの厚さ、少なくとも125mmの直径、独立気孔、少なくとも5 $\mu$ mのD<sub>90</sub>粒度、少なくとも8のWeibull係数、及び理論密度の少なくとも約90%の密度を持ち、更に、

i) 少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子であって、1 $\mu$ m～4 $\mu$ mのD<sub>50</sub>を持つSiC粒子、及び

ii) 5重量%未満の遊離シリコン、  
を含むものである工程。

b) 装填されたポートを、温度が300℃～900℃の雰囲気になくとも0.5時間さらす工程。

2. 雰囲気が600℃～900℃の温度を持ち、炭化ケイ素ダミーウェハの直径が少なくとも150mmである請求項1に記載の方法。

3. Weibull係数が少なくとも10である請求項2に記載の方法。

4. 合計のさらす時間が10～100時間である請求項3に記載の方法。

5. 炭化ケイ素ダミーウェハが250MPa～600MPaの特性強度を持つ請求項2に記載の方法。

6. 炭化ケイ素粒子の少なくとも10%が少なくとも5 $\mu$ mの直

径を持つ請求項2に記載の方法。

7. シリコンウェハの処理における炭化ケイ素ダミーセラミックウェハの使用方法であって、以下のa)及びb)の工程を含み、

少なくとも1000℃の温度の気体清浄化流体によって、炭化ケイ素ダミーウェハの前処理をしないで工程b)を行い、そして炭化ケイ素ダミーウェハが工程b)の初めに少なくとも5 $\mu$ mの厚さを持つCVD層を実質的に持たない

方法。

a) ウェハの挿入のために形成された複数のスロットを持ち、第1のスロットはシリコンウェハを挿入されており、第2のスロットは炭化ケイ素ダミーウェハを挿入されているウェハポートを提供する工程であって、該炭化ケイ素ダミーウェハが約0.3mm～約1.0mmの厚さ、独立気孔、及び理論密度の少なくとも約90%の密度を持ち、更に、

- i) 少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子、
- ii) 5重量%未満の遊離シリコン、及び
- iii) 1.5ppm～5ppm未満の鉄不純物含有物、

を含む工程。

b) 装填されたポートを、温度が300℃～900℃の雰囲気中に少なくとも0.5時間さらす工程。

8. 少なくとも1000℃の温度の気体清浄化流体によって前記炭化ケイ素ダミーウェハの前処理をしないで工程b)を行う請求項7に記載の方法。

9. 炭化ケイ素ダミーウェハが工程b)の初めに少なくとも5μmの厚さを持つCVD層を実質的に持たず、雰囲気が600℃～900℃の温度を持つ請求項8に記載の方法。

10. 鉄不純物含有量が1.5ppm～約2.0ppmであり、

厚さが0.1～5μm未満のCVDセラミック予備コーティングを工程b)の前に炭化ケイ素ダミーウェハに適用し、且つ雰囲気が850℃～900℃の温度を持つ請求項7に記載の方法。

11. 工程b)の前にCVDセラミック予備コーティングを炭化ケイ素ダミーウェハに適用せず、鉄不純物含有量が1.5ppm～5ppmであり、そして雰囲気が850℃を超えない温度を持つ請求項7に記載の方法。

12. 工程b)の前に厚さが0.1～5μm未満のCVDセラミック予備コーティングを炭化ケイ素ダミーウェハに適用し、鉄不純物含有量が1.5ppm～5ppmであり、そして雰囲気が850℃を超えない温度を持つ請求項7に記載の方法。

13. シリコンウェハーの処理における炭化ケイ素ダミーセラミックウェハーの使用方法であって、以下のa)及びb)の工程を含み、

少なくとも1000℃の温度の気体清浄化流体によって炭化ケイ素ダミーウェハーの前処理をしないで工程b)を行い、そして

炭化ケイ素ダミーウェハーが工程b)の初めに少なくとも5μmの厚さを持つCVD層を実質的に持たない方法。

a) ウェハーの挿入のために形成された複数のスロットを持ち、第1のスロットはシリコンウェハーを挿入されており、第2のスロットは炭化ケイ素ダミーウェハーを挿入されているウェハーポートを提供する工程であって、該炭化ケイ素ダミーウェハーが約0.3mm～約1.0mmの厚さ、独立気孔、及び理論密度の97%～100%の密度を持ち、更に、

i) 少なくとも約99重量%の炭化ケイ素粒子、

i i) 5重量%未満の遊離シリコン、及び

i i i) 1ppmを超えない鉄不純物含有物、

を含むものである工程。

b) 装填されたポートを、温度が600℃～900℃の雰囲気になくとも0.5時間さらす工程。

14. 工程b)の前に厚さが0.1～5μm未満のCVDセラミック予備コーティングを炭化ケイ素ダミーウェハーに適用しない請求項13に記載の方法。

15. セラミックウェハーが理論密度の少なくとも99%の密度を持つ請求項13に記載の方法。

16. シリコンウェハーの処理における炭化ケイ素セラミックウェハーの使用方法であって、以下のa)及びb)の工程を含み、

少なくとも1000℃の温度の気体清浄化流体によって炭化ケイ素ダミーウェハーの前処理をしないで工程b)を行い、そして

炭化ケイ素ダミーウェハーが工程b)の前に少なくとも5μmの厚さを持つCVD層を実質的に持たない方法。

a) ウェハーの挿入のために形成された複数のスロットを持ち、第1のスロット

トはシリコンウェハーを挿入されており、第2のスロットは炭化ケイ素ダミーウェハーを挿入されているウェハーボートを提供する工程であって、該炭化ケイ素ダミーウェハーが約0.3mm～約1.0mmの厚さ、独立気孔、及び理論密度の少なくとも約90%の密度を持ち、更に以下のi)～iii)を含む工程。

i) 少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子、

ii) 5重量%未満の遊離シリコン、

iii) ーバルクアルミニウムが合計で約5,000ppm～約10,000ppm(GDMSで検出)であり、及びEDSで検出可能な量の金属アルミニウムを含むこと、又は

ーバルクアルミニウムが合計で約1,000ppm～約5,000ppmであり、EDSで測定したときに金属アルミニウムが本質

的に存在せず、そして窒素が500ppm未満であること、

のいずれかで特徴付けられるアルミニウム含有量。

b) ウェハーボートを、300℃～900℃の温度の雰囲気中に少なくとも0.5時間さらす工程。

17. 少なくとも1000℃の温度の気体清浄化流体によって、炭化ケイ素ダミーウェハーの前処理をしないで工程b)を行う請求項16に記載の方法。

18. 炭化ケイ素ダミーウェハーが工程b)の初めに少なくとも5μmの厚さを持つCVD層を実質的に持たない請求項17に記載の方法。

19. 雰囲気が600℃～900℃の温度を持つ請求項18に記載の方法。

20. バルクアルミニウムが合計で約1000ppm～約5000ppmであり、EDSで測定したときに金属アルミニウムが本質的に存在せず、そして窒素が500ppm未満であることによってアルミニウム含有量が特徴付けられ、また、工程b)の前にCVDセラミックの予備コーティングを炭化ケイ素ダミーウェハーに適用しない請求項19に記載の方法。

21. バルクアルミニウムが合計で約5000ppm～約10,000ppm(GDMSで検出)であり、及びEDSで検出可能な量の金属アルミニウムを含むことによってアルミニウム含有量が特徴付けられ、並びに工程b)の前にCVD

Dセラミックの0.1～5 $\mu$ mの予備コーティングを炭化ケイ素ダミーウェハーに適用する請求項19に記載の方法。

22. 工程b)の前にCVDセラミック予備コーティングを炭化ケイ素ダミーウェハーに適用せず、そして雰囲気が850℃を超えない温度を含む請求項16に記載の方法。

23. 雰囲気が600℃～900℃の温度を持つ請求項22に記載の方法。

24. バルクアルミニウムが合計で約5000ppm～約10,000ppm(GDMSで検出)であり、そしてEDSで検出可能な量の金属アルミニウムを含むことによってアルミニウム含有量が特徴付けられる請求項22に記載の方法。

25. バルクアルミニウムが合計で約1000ppm～約5000ppmであり、EDSで測定したときに金属アルミニウムが本質的に存在せず、そして窒素が500ppm未満であることによってアルミニウム含有量が特徴付けられる請求項16に記載の方法。

26. 雰囲気が600℃～900℃の温度を持つ請求項25に記載の方法。

27. 金属アルミニウムを含む炭化ケイ素ダミーウェハーにポリシリコンのCVD層を堆積させることを工程b)が含み、該堆積を約825℃を超えない温度で行って、CVD層の堆積速度が、炭化ケイ素ダミーウェハー中のアルミニウム不純物のダミーウェハーの表面からの堆積されるCVD層を通る拡散速度を超えるようにする請求項16に記載の方法。

28. 雰囲気が600℃～900℃の温度を持つ請求項27に記載の方法。

29. 5重量%未満の遊離シリコン、約0.5mm～約1.0mmの厚さ、少なくとも125mmの直径、理論密度の少なくとも約90%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであって、少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子、少なくとも8のWeibull係数、及び少なくとも5 $\mu$ mのD<sub>90</sub>SiC粒度を含み、1 $\mu$ m～4 $\mu$ mのD<sub>50</sub>を持つSiC粒子を持つウェハー。

30. 250～600MPaの特性強度を持つ請求項29に記載

のウェハー。

31. 約2.5～3.5 MPa・m<sup>1/2</sup>の靱性を持つ請求項29に記載のウェハー。

32. 少なくとも10のWeibull係数を持つ請求項29に記載のウェハー。

33. 厚さ0.1～5 μmの誘電体セラミックコーティングを持つ請求項29に記載のウェハー。

34. 少なくとも99%の炭化ケイ素粒子を含み、理論密度の97～100%の密度を持つ請求項29に記載のウェハー。

35. バルクアルミニウムが合計で約5000 ppm～約10,000 ppm (GDMSで検出)であり、及びEDSで検出可能な量の金属アルミニウムを含むことを特徴とするアルミニウム含有量を更に有する請求項29に記載のウェハー。

36. バルクアルミニウムが合計で約1000 ppm～約5000 ppmであり、EDSで検出したときに金属アルミニウムが本質的に存在せず、そして窒素が500 ppm未満であることを特徴とするアルミニウム含有量を更に有する請求項29に記載のウェハー。

37. 5重量%未満の遊離シリコン、約0.3 mm～1.0 mmの厚さ、理論密度の少なくとも約90%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであって、少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子を含み、1.5 ppm～約5 ppm未満の鉄不純物含有量を持ち、少なくとも5 μmの厚さを持つCVD層を実質的に持たないウェハー。

38. バルクアルミニウムが合計で約5000 ppm～約10000 ppm (GDMSで検出)であり且つEDSで検出可能な量の金属アルミニウムを含むことを特徴とするアルミニウム含有量をセ

ラミックウェハーが更に有する請求項37に記載のセラミック。

39. バルクアルミニウムが合計で約1000 ppm～約5000 ppmであり、EDSで測定したときに金属アルミニウムが本質的になく、そして窒素が5

00ppm未満であることを特徴とするアルミニウム含有量をセラミックウェハーが更に有する請求項37に記載のセラミック。

40. 1.5ppm～約2ppm未満の鉄不純物含有量、及び0.1～5μmの厚さの誘電体セラミックコーティングを持つ請求項37に記載のセラミックウェハー。

41. 予備コーティングを持たない請求項37に記載のセラミックウェハー。

42. 5重量%未満の遊離シリコン、約0.3～1.0mmの厚さ、理論密度の97～100%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであって、少なくとも約99重量%の炭化ケイ素粒子を含み、且つ1ppmを超えない鉄不純物含有量を持つウェハー。

43. 予備コーティングを持たない請求項42に記載のセラミックウェハー。

44. 理論密度の少なくとも99%の密度を持つ請求項42に記載のセラミックウェハー。

45. 厚さ0.1～5μmの誘電体セラミックコーティングを持つ請求項42に記載のセラミックウェハー。

46. 5重量%未満の遊離シリコン、約0.5mm～1.0mmの厚さ、理論密度の少なくとも約90%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであって、少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子を含み、

ーバルクアルミニウムが合計で約5,000ppm～約10,0

00ppm (GDMSで検出) であり、及びEDSで検出可能な量の金属アルミニウムを含むこと、又は

ーバルクアルミニウムが合計で約1,000ppm～約5,000ppmであり、EDSで測定したときに金属アルミニウムが本質的に存在せず、且つ窒素が500ppm未満であること、

のいずれかを特徴とするアルミニウム含有量を持つウェハー。

47. バルクアルミニウムが合計で約5000ppm～約10,000ppm (GDMSで検出) であり、そしてEDSで検出可能な量の金属アルミニウムを含むことによって特徴付けられるアルミニウム含有量を持つ請求項46に記載の



ウェハー。

48. バルクアルミニウムが合計で約1000ppm～約5000ppmであり、EDSで測定したときに金属アルミニウムが本質的に存在せず、そして窒素が500ppm未満であることによって特徴付けられるアルミニウム含有量を持つ請求項46に記載のウェハー。

49. 0.1～5μmの厚さの誘電体セラミックのコーティングを持つ請求項46に記載のセラミックウェハー。

## 【発明の詳細な説明】

高温圧縮炭化ケイ素ウェハー及びダミーウェハーとしてのその使用方法

## 発明の背景

半導体装置の製造は典型的に高温処理、例えば拡散、酸化及び堆積を必要とする。堆積工程では、誘電体物質、例えば多結晶シリコン、窒化ケイ素及び二酸化ケイ素を薄いシリコンウェハーの表面に堆積させる。拡散工程では、物質をシリコンウェハー体に拡散させる。酸化工程では、シリコンウェハーの表面を酸化してシリカ層を作る。これらの工程はそれぞれ典型的に、250℃～1200℃超の典型的な温度範囲の電氣的に過熱される炉（又は「拡散処理管」）での急速な加熱及び冷却サイクルを含む。

これらの工程のシリコンウェハーは、処理管（process tube）内に配置される垂直又は水平のボート内で通常支持される。ウェハーボート及び処理管は典型的に、優れた耐熱衝撃性、高い機械的強度、高純度、多数の加熱及び冷却のサイクルを通してその形状を維持する能力を持ち、並びにガスを発生する（すなわち焼成（firing）操作の間にキルンの雰囲気に望ましくないいずれかの不純物を導入する）ことがない物質で作くる。これらの要求に合う1つの物質は炭化ケイ素である。前記の用途のために、炭化ケイ素拡散部品（component）、例えばボート、パドル（paddle）及び処理管は、堆積のために選択される誘電体で典型的に予備コーティングする。

シリコンウェハーをボート内で処理する場合、一定したコーティング厚さを与えるためにボート内のそれぞれのウェハーを同じガス

濃度及び温度分布にさらすことが当然望ましい。しかしながら典型的な流体力学的状況は、ボートの中央部でのみ一定した分布が見られてボートの末端部ではしばしば一定しない分布が見られるようなものなので、結果として末端部ウェハーに望ましくない程度の誘電体の堆積をもたらし、それらを使用できなくする。

この「末端部効果（end-effect）」問題を軽減する1つの従来の方法は、シリコンで作られた犠牲となる（「ダミー」）ウェハーでボートの末端部スロットを満たすことである。しかしながらシリコンウェハーは高い処理温度で

歪み、堆積させた層との熱膨張の不一致によって破片がはがれることがあり、及びそれらの費用効果を限定する短い有効寿命を持つことが分かった。

「末端部効果」問題を軽減するもう1つの他の従来の方法は、代わりの物質で作ったダミーウェハーでボートの末端部スロットを満たすことである。例えばある発明者は、隣接するシリコンウェハーと厳密に同じ寸法を持ち、SiCでコーティングした炭素ウェハーを末端部スロットに配置した。しかしながら、これらのウェハーは壊れてばらばらになり、炭素の破片で炉を汚染することが分かった。他のもう1人の発明者は、ダミーウェハーとしてCVDモノリシック炭化ケイ素を使用することを提案した。しかしながら、この物質は非常に高価であることが知られている。

炭化ケイ素ウェハーを製造するための1つの従来案は、未焼成 (green) の炭化ケイ素ピレットを製造し、再結晶化させて、その後商業的に有用な厚さにスライスする凍結キャスティング (freeze casting) 法である。しかしながら、凍結キャスティング法はウェハーにかなりの気孔を与えることが分かった (25体積%程度で、気孔の15%が25 $\mu$ mよりも大きい)。これらの大きな気孔は、ウェハーを誘電体で完全に予備コーティングす

ることを難しくし (堆積工程を非常に高価にする)、SiC体で金属不純物が漏れだすのを容易にする通路を提供し、隣接するシリコンウェハーを汚染させ、そしてウェハーの真空輸送 (vacuum transfer) を妨げる。凍結キャスティングウェハーの気孔は部分的にシリコニゼーション (silicization) で満たすことができるが、腐食液がダミーウェハーのシリコンも攻撃するので、大量のシリコンを伴うダミーウェハーはポリシリコン (シリコンウェハー上で堆積させたもの) がエッチングされる処理で使用するのに適当ではないと考えられる。また、含浸させたシリコンはSiCウェハーの外への金属汚染物質の拡散を部分的に低下させるだけである。

テープキャスティングで作った再結晶化させた炭化ケイ素ウェハーも考慮された。しかしながら、これらのシリコニゼーションしていないウェハーの平均気孔サイズ (すなわち、約6 $\mu$ m~10 $\mu$ m) も、経済的な予備コーティングのために

は大きすぎると考えられる。更に、このウェハーの解放気孔はまだなおシリコニゼーションを必要とし、そのシリコニゼーションされた形態は大きな反りを持つことが分かった。

特開平5-283306号公報は、シリコニゼーションされた2mmの厚さの炭化ケイ素ディスクを約0.625mmの厚さに研削して、その後ディスクをアルミナーシリカコーティングでCVDコーティングすることによって商業的に有益なウェハーを作ることを開示している。しかしながら、この公報で提案されたCVDコーティングの厚さ（例えば、 $20\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ ）は、ウェハーの費用をかなり高くする。

前記のように炭化ケイ素ダミーウェハーに基本的に要求されることは、半導体の製造の間に、有意の金属不純物がシリコンウェハー

表面に移動することをそれが回避しなければならないことである。異なる製造工程で汚染物質の許容できる量は一般に異なるが、時折、文献はシリコンウェハーの表面及びバルク（bulk）のための許容できる汚染物質の量はいくらかであるかに関するいくらかの案内を提供する。

鉄に関して、ワタナベの「Solids State Technology」1991年4月、p133～141及び表VIIは、使用できるシリコンウェハーはアルカリ及び重金属元素、例えば鉄の表面汚染が $10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ 以下であるべきだということを提案した。より最近では、Semiconductor Wafer Cleaning Technology (1993) の”Evaluation of Wafer Cleaning Through Electrical Characterization”で、Ruzyll oは表面金属で $10^{10}$ 原子/ $\text{cm}^2$ 及びバルク金属で $10^{11}$ 原子/ $\text{cm}^3$ の「超清浄化（ultraclean）」の必要性を示した。より高レベルのそのような金属汚染は、少数担体の再結合及び生成寿命（generation lifetime）の減少、漏れ電流の増加、並びに酸化の核形成がもたらす堆積欠陥をもたらすと考えられる。

アルミニウムに関してRuzyll oは、使用できるシリコンウェハーは軽金

属、例えばアルミニウムの汚染を $10^{11}$  原子/cm<sup>2</sup>まで持てること示唆する。

より大量のアルミニウムはシリコンウェハーへの酸化物フィルムの堆積速度に好ましくない影響を与えられられる。HocketのCleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing (1989)の第一回国際シンポジウム議事録のp227-242、"Analysis of Trace

Impurities on Wafers from Cleaning"を参照。

スギノのCleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing (1992)、第二回国際シンポジウム議事録のp72-79、"UV-excited Dry Cleaning of Silicon Surfaces Contaminated with Iron and Aluminum"は、 $10^{13}$  Fe原子/cm<sup>2</sup>及び $10^{13}$  Al原子/cm<sup>2</sup>を持つシリコンウェハーを「汚染されている」と考える。

従来の多孔質又はシリコンを含浸させた再結晶化炭化ケイ素拡散部品は典型的に、只の約3 ppm~13 ppmの鉄のバルク不純物レベル、及びより少量のアルカリと他の重金属を持つ。EP0340802Aによれば、鉄は炭化ケイ素拡散部品を最も汚染する物質であり、その汚染レベル（例えば、5 ppm）を制御することは結果として通常、他の質を低下させる不純物、例えばTi、Cu、Mn、Mg及びNiの合計量を同様な汚染レベル（すなわち5 ppm）に制御する。従来の多孔質又はシリコンを含浸させた再結晶化炭化ケイ素拡散部品は典型的に、只の約1 ppm~100 ppmのアルミニウムを持つことが報告されている。Japan New Materials Reportの1993年1~2月p. 6、及び米国特許第4998879号明細書を参照。特開平6-168900号明細書は、炭化ケイ素拡散部品中のアルミニウムが1 ppm未満であることが好ましいことを示す。

本質的に炭化ケイ素拡散部品の文献の全ては、緻密度 (dense) が通常約

80～88%で、解放気孔を持ち及び随意にシリコンを含浸させた再結晶炭化ケイ素に関する。これらの部品では、金属

汚染物質（焼結助剤（sintering aid）がなければ典型的に約200ppm未満）は、その気孔又はシリコン相を通して部品の表面に移動し、気化して、そしてシリコンウェハー表面で堆積する。

従来技術は、炭化ケイ素拡散部品内の金属汚染物質を扱う2つの方法を一般に開示してきた。第1の方法は単純に厚さ20～200 $\mu$ mの誘電セラミックバリアーを拡散部品の表面に与えることを含む方法で、例えば前記特開平5-283306号公報又はResimanの「J. Electrochem. Soc.」Vol. 138、No. 5（1991）、pp. L1-3（25～50 $\mu$ mのCVD SiC層）で示される。米国特許第4619798号、同4761134号、及び同4998879号明細書は、金属の拡散バリアーとして機能するそれぞれ100～300 $\mu$ m、100 $\mu$ m及び25～250 $\mu$ mの厚さのCVD SiC層を持つ炭化ケイ素拡散部品に関する。日本特許公開0340802号公報は、この層の厚さが50 $\mu$ m未満になると、不純物の遮断が不十分になることを教示する。米国特許第4587928号明細書は、部品から半導体装置への不純物の拡散を妨げるためには、炭化ケイ素層は少なくとも5 $\mu$ mであるべきで、80～300 $\mu$ mであることが好ましいことを教示する。そのような厚い層のCVD堆積は高価であるだけでなく、堆積させた層の利益は、この層を高温で堆積させるときの、CVD層を通る金属汚染物質の高い拡散性によって小さくなることがある。従って、金属の移動を防止し及びシリコンウェハー汚染の仕様を達成するために、厚い（すなわち、5 $\mu$ m超）の誘電体層を使用する必要をなくすることが望ましい。

従来技術は、エッチング停止材（etch stop）として機能する（すなわち酸清浄化の間にシリコンが含浸した部品でシリコ

ンのエッチングを妨げる）誘電体、例えばSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>又はポリシリコンの更に薄い1～5 $\mu$ m CVD予備コーティングを持つ炭化ケイ素部品を提供する

ことも場合によってはある。

金属汚染物質を扱う第2の方法は、拡散部品の表面の清浄化を含む。そのような清浄化操作は通常、効果を増加させる2つのカテゴリーに分けることができる。清浄化の基本的なレベルは一般に「湿式」清浄化と呼ばれ、SiC体を従来の液体酸溶液と脱脂剤に室温で10分間接触させる（例えば、SC1又はSC2清浄化）ことを典型的に含む。湿式清浄化は普通に使用されて機能し、拡散部品の表面に付着した汚染物質を取り除く。清浄化の第2のレベルは一般に「高温」清浄化と呼ばれ、部品を気体清浄化流体、例えば1200℃のDCE若しくはHCl、又は1000℃のスチームに1時間以上接触させることを典型的に含む。イギリス特許第2130192号明細書も参照。高温清浄化工程は前記部品によって与えられる金属汚染物質の量を減少させることに通常効果的であるが、それは遙かにより高価でもある。加えて高温清浄化は、前記部品の表面にやや近い金属汚染物質を取り除くだけである。ウェハー処理に含まれる高温は、典型的にウェハー中のバルク不純物を前記部品の表面に移動させるので、高温清浄化は一時的な解決策にしかならず、初期の表面純度レベルを維持するためにはウェハーの製造者は、これを定期的に繰り返さなければならない。従って、シリコンウェハーのための金属汚染物質の仕様に合わせるために、炭化ケイ素拡散部品を高温清浄化する必要をなくすことが望ましい。

比較的高密度の炭化ケイ素物質は遙かに高いレベルの金属汚染物質を典型的に持つので（焼結助剤の必要性及び緻密化の間にこれらの金属を揮発させるための比較的低い能力に起因する）、それらは拡散部品として考えられることがめったになかった。しかしながら

、比較的高密度の炭化ケイ素拡散部品に関するいくつかの文献を利用することができる。例えばSverkh tverdye Materialy、16（1）、p28～30、（1994）で、Kazakovは半導体処理における高温圧縮炭化ケイ素ディスク使用の汚染効果を研究した。Kazakovはシリコン上で堆積したSiO<sub>2</sub>フィルムの移動電荷（moving charge）（すなわち、アルカリ）汚染物質が10<sup>13</sup>原子/cm<sup>2</sup>程度であることを見出して、こ

の不純物のレベルを「有意の量」とし、そしてダミーの第1の汚染源は電荷の調製 (charge preparation) 及び高温圧縮方法にあることを示唆した。Kazakovは、シリカフィルムを堆積させた温度、炭化ケイ素ディスクのCVD誘電体コーティング、又はディスク中のいずれかの焼結助剤がシリコンウェハーの汚染をもたらす程度のいずれもを開示していない。

米国特許第4619798号明細書(「タナカ」)は、CVDコーティングされた2重量%までの焼結助剤を持つ焼結炭化ケイ素拡散部品を開示する。タナカによれば、焼結によってもたらされた比較的高い密度(すなわち95%超)は、前記部品から不純物が放出されることを妨げる。高い密度にも関わらず、シリコンウェハーの金属汚染物質の仕様に合わせるためにタナカは長時間の(未焼成体の)高温清浄化及び厚い(100~300 $\mu$ mであると開示される)CVD層の必要性を教示する。タナカは、ディスク中の2重量%の焼結助剤がシリコンウェハーの汚染に与える影響の程度を開示していない。

より密接にディスク基材に関係するが、米国特許第5302561号明細書(「Ezis」)も有益である。Ezisは、ある高温圧縮炭化ケイ素中の金属汚染物質は、最大密度(full dense)の微細構造中に不連続プール(pool)として存在するこ

とが観察されるのを教示している。この観察に基づいてEzisは、金属が実質的に雰囲気中に不活性であると結論付け、金属の汚染に敏感な用途にさえ汚れた炭化ケイ素粉末(すなわち、鉄汚染物質が2重量%まで及びアルミニウム汚染物質が2重量%まで)を使用することを示唆している。

1つの普通に利用できる高温圧縮炭化ケイ素ダミーウェハーは、明らかに金属の汚染に関するEzisの教示を手本にしたものである。このダミーウェハーは、密度が理論密度の少なくとも約99%で、約1300ppmの鉄及び約6000ppmのアルミニウムを含む物質で作られる。この物質は約5のワイブル係数(Weibull Modulus)を持つと考えられる。このウェハーは厚さ1~2 $\mu$ mの誘電体層を持つ。このダミーウェハーは典型的なシリコンウェハー処理の間に壊れていたと考えられる。シリコンウェハー処理のためにこのウェハ



ーが達成する金属汚染物質の仕様の程度は知られていない。

従って、緻密な（すなわち、理論密度の90%超）炭化ケイ素拡散部品に関する技術は、以下のように要約することができる。物質の比較的高い密度は解放気孔とケイ素の通路をなくして金属の移動を減少させることができるが、金属汚染物質の比較的高いレベルがこの利益を無効にするように思われる。加えて以下のa)～c)のことが考えられる。

a) CVD層を持たない高度に緻密な拡散部品（例えばK a z a k o v）は、汚染物質の移動を十分に制御していなかった。

b) これらの緻密な部品による金属汚染物質の仕様の達成は、未焼成体の高価な高温酸清浄化と厚いCVD層の両方を要求（例えばタナカ）してのみ到達される。

c) 緻密な炭化ケイ素部品をダミーウェハーの形状に作るときに

破損の危険性がある。

従って、隣接するシリコンウェハーに有害な鉄又はアルミニウムが移動するのを妨げるために、破損しないで、且つ厚いCVDコーティングでウェハーをコーティングすることも表面を頻繁に高温清浄化することもなく、少なくともいくつかの半導体製造工程で使用することができ、独立気孔を持つ高密度炭化ケイ素ダミーウェハーが必要とされている。

本発明の概略

本発明によれば、炭化ケイ素セラミックウェハーの使用方法であって、以下のa)及びb)の工程を含む方法を提供する。

a) ウェハーの挿入のために成形された複数のスロットを持ち、第1のスロットはシリコンウェハーを挿入されており、第2のスロットは炭化ケイ素ダミーウェハーを挿入されているウェハーポートを提供する工程であって、該炭化ケイ素ダミーウェハーは約0.3mm～約1.0mmの厚さ、好ましくは少なくとも125mm（より好ましくは少なくとも150mm）の直径、独立気孔、理論密度の少なくとも約90%の密度、及び好ましくは少なくとも8（より好ましくは少なくとも10、最も好ましくは少なくとも15）のワイブル係数を持ち、更に以

下の i) ~ iv) を含むものである工程。

i) 少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子であって、 $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の $D_{50}$ 及び少なくとも $5 \mu\text{m}$ の $D_{90}$ を持つ炭化ケイ素粒子、

ii) 5重量%未満（好ましくは1重量%未満）の遊離（free）シリコン

iii) 好ましくは、約5ppm以下の（より好ましくは2ppm以下の）鉄不純物含有物、

iv) 随意に、

—バルクアルミニウムが合計で約5,000ppm～約10,000ppm（GDMSで検出）で、EDSによって検出可能な量の金属アルミニウムを含むこと、又は

—バルクアルミニウムが合計で約1,000ppm～約5,000ppmで、EDSで検出したときに本質的に金属アルミニウムが存在せず、及び窒素が500ppm未満（好ましくは50ppm未満）であること、  
のいずれかで特徴付けられるアルミニウム含有量。

b) 装填されたボートを、 $300^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ （典型的に $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ ）の温度の雰囲気中に少なくとも0.5時間（典型的に多数の実施の合計は約10～約100時間）さらす工程。

好ましくはセラミックウェハ—は、工程b)の間に約 $10^{10}$ Fe原子/ $\text{cm}^2$ 以下の及び $10^{11}$ Al原子/ $\text{cm}^2$ 以下の量をシリコンウェハ—に移動させる。

好ましくは工程b)は、気体清浄化流体、例えば少なくとも $1000^{\circ}\text{C}$ のスチーム、HCl又はDCEによるセラミックウェハ—の前処理なしに行う。

いくつかの態様では、セラミックウェハ—は工程b)の初めにその表面に厚いCVD層を実質的に持たない。これらの態様のいくつかでは、セラミックウェハ—は工程b)の初めに厚さ $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 未満のCVD（及び好ましくは誘電体）層をその表面に持ち、他の態様ではセラミックウェハ—は工程b)の前にCVD層を持たない。

いくつかの態様では、工程b)は金属アルミニウムを含むセラミックウェハ—

にポリシリコンのCVD層を堆積させる工程を含み、この堆積を約825℃を超えない温度で行って、炭化ケイ素のこの

ダミーウェハー中のアルミニウム及び鉄不純物の、ダミーウェハーの表面からの炭化ケイ素ダミーウェハー上に堆積されるCVD層を通る拡散速度を、CVD層の堆積の速度が超えるようにする。

また本発明によれば、5重量%未満（好ましくは1重量%未満）の遊離シリコン、約0.5mm～約1.0mmの厚さ、少なくとも125mmの直径、理論密度の少なくとも約90%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであって、少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子、少なくとも8のワイブル係数、及び少なくとも5 $\mu$ mのD<sub>90</sub> SiC粒度と1 $\mu$ m～4 $\mu$ mのD<sub>50</sub> SiC粒度を含むウェハーを提供する。

また本発明によれば、5重量%未満（好ましくは1重量%未満）の遊離シリコン、約0.3mm～約1.0mmの厚さ、理論密度の少なくとも約90%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであり、少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子を含み、及び1.5ppm～約5ppm未満の鉄不純物含有量を持ち、厚さが少なくとも5 $\mu$ mのCVD層が実質的にないウェハーを提供する。

また本発明によれば、5重量%未満（好ましくは1重量%未満）の遊離シリコン、約0.3mm～1.0mmの厚さ、理論密度の97～100%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであり、少なくとも約99重量%の炭化ケイ素粒子を含み、そして1ppmを超えない鉄不純物含有量を持つウェハーを提供する。

また本発明によれば、5重量%未満の遊離シリコン、約0.5mm～1.0mmの厚さ、理論密度の少なくとも約90%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであり、少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子を含み、そして

ーバルクアルミニウムが合計で約5,000ppm～約10,0

00 ppm (GDMSで検出) で、EDSによって検出可能な量の金属アルミニウムを含むこと、又は

ーバルクアルミニウムが合計で約1,000 ppm～約5,000 ppmで、EDSで測定したときに本質的に金属アルミニウムが存在せず、且つ窒素が500 ppm未満であること、

のいずれかによって特徴付けられるアルミニウム含有量を持つウェハーを提供する。

#### 発明の詳細な説明

高密度高温圧縮炭化ケイ素が、半導体製造工程においてダミーウェハーとして良好に使用できることが予想外に分かった。この発見は5つの面で驚くべきである。第1に、大きいワイブル係数を与えることによって残留応力がもたらすウェハーの破損をなくせることが発見された(微細構造の不均性又は表面研削によってもたらされる欠陥のいずれかによる残留応力を最小化する)。第2に、2重量%のアルミニウムを伴う高温圧縮から作られたダミーウェハーは極端に高い濃度のアルミニウムと金属アルミニウムの総量を含むが、隣接するシリコンウェハーに許容できない高レベルのアルミニウムを移動させないことが分かった。薄いCVDセラミック層でこれらのウェハーを単純に予備コーティングすることは、シリコンウェハー処理のためのアルミニウム移動の仕様を、高温清浄化なしで満たすことを可能にすると考えられる。第3に、金属アルミニウムを持たないダミーウェハーは一層少量のアルミニウムを隣接するシリコンウェハー移動させるので、これらのウェハーは予備コーティングなしでさえ、シリコンウェハー処理で使うことができることが分かった。第4に、ダミーウェハー中の鉄不純物の量を一般に利用することができるダミーウェハーのそれよりも遙かに少量に制御す

ることは、それをこれらの用途でうまく使用するために重要であることが分かった。特に、約2 ppmの鉄を持つSiCダミーウェハーを0.1～5 μmのCVDコーティングで予備コーティングすることは、特定の用途での鉄の移動の仕様を満たすために必要十分な工程であることが分かった。加えて他の用途では、ダミーウェハー中における最大1 ppmの鉄不純物は、薄いCVD層でダミーウェ

ハーを予備コーティングすることも、ダミーウェハーを高温清浄化することもしないで、隣接するシリコンウェハーの鉄不純物移動レベルの許容できるレベルを達成するために、重要であると考えられることが分かった。第5に、ある最小量の粗い粒子は、LPCVD処理条件の間に125mmダミーウェハーの破損を防止するのに重要であると考えられることが分かった。

前記のように、一般に利用される125mm高温圧縮炭化ケイ素ダミーウェハーは、LPCVDシリコンウェハー処理の間に常にして破損し、これらのウェハーの破損表面パターンは非常に複雑であることが分かった。対照的に、最小の又は粗い粒子を持つ本発明のウェハーは破損しない。そのような破損した1つの一般に利用されるウェハーの激しい試験及び、それと本発明の良好に試験されたウェハーの比較はかなりの差を示した。未使用のウェハーのワイブル係数の特徴に基づいて、破損した一般に利用されるものは約5の小さいワイブル係数を持っていたと考えられる。ワイブル係数が約8よりも小さい場合、ダミーウェハーの微細構造及び表面の一方又は両方が非常に不均質なので、ダミーウェハーにかなりの残留応力をもたらす。対照的に、本発明のウェハーは典型的に少なくとも約8のワイブル係数を持つ。従って、理論にとらわれることは望まないが、少なくとも約8のワイブル係数は破損を防止するのに必要であると考えられる。

約2000～9000ppmのアルミニウム合計量、及び理論密度の97%～100%の密度を持つ緻密化炭化ケイ素ダミーウェハーを、模擬的なウェハー処理雰囲気配置し、窒素を流しながら3時間にわたって900℃の温度にさらした。これらのウェハーのいくつかはこの試験の間に清潔なまっすぐな破片に壊れることが分かった。試験後のウェハーの解析は、破損したウェハーが比較的小さい粒度で特徴付けられることを示した。特に少なくとも5 $\mu$ mのD<sub>90</sub>によって特徴付けられるウェハーは脱落しなかったが、約2 $\mu$ mのD<sub>90</sub>によって特徴付けられるウェハーはこのときに約50%が脱落した。従来の半導体製造者は50%の破損率は被害が大きいと考えるので、シリコンウェハー処理操作で良好に使用することができる緻密化SiCダミーウェハーを製造するために或る最小量の粗い粒子が重要であると考えられる。好ましくは、ウェハーは少なくとも3 $\mu$ mの平

均SiC粒度D<sub>50</sub>を持つ。

理論にとらわれることは望まないが、厚さが0.3～1mm程度で直径が125mm超のウェハーは、熱衝撃に耐えるために優れたクラックそらし容量 (crack deflection capability) を持つべきであり、粗い粒子が存在しないことはこれらのウェハーのクラックそらし容量を小さくすると考えられる。

緻密化セラミック中の高レベルのアルミニウムは、隣接するシリコンウェハーを不都合に汚染しないことも分かった。特に、焼結助剤として1～2重量%のアルミニウムを伴う高温圧縮した緻密化炭化ケイ素ダミーウェハーは、近接したシリコン試験ウェハーの取り扱いにくいアルミニウム汚染を発生させないことが予想外に発見された。これらの高温圧縮炭化ケイ素ウェハーとシリコンウェハーを3時間にわたって900℃の窒素雰囲気さらす1つの模擬的なシリ

コンウェハー処理雰囲気では、高温圧縮炭化ケイ素ウェハーによるシリコンウェハーのアルミニウム汚染は約 $0.44 \times 10^{11}$  原子/cm<sup>2</sup>～約 $3.8 \times 10^{11}$  原子/cm<sup>2</sup>であった。この模擬実験で使用した炭化ケイ素ダミーウェハーは基本的なタイプの清浄化にのみ供したのであり、(最も)単純に薄いCVDセラミック層で予備コーティングすることによって、高温清浄化流体で更に清浄にする必要なく、LPCVDの用途において顧客に受け入れられると考えられる。この薄いCVD層は約3つの要因でシリコンウェハーへのアルミニウムの移動を減少させると考えられる。

この結果は、焼結体に存在する大量のアルミニウム、従来の多孔質再結晶拡散部品中の比較的少量のアルミニウム、アルミニウムに対して $10^{11}$  Al原子/cm<sup>2</sup>の比較的厳しい移動 (transfer) の目標、及びタナカの教示 (緻密化セラミックウェハーの高温清浄化及び厚いCVD層を要求) を考えると驚くべきである。

理論にとらわれることは望まないが、配合物を高温圧縮すると、炭化ケイ素粉末に加えられた金属アルミニウムの一部のみが金属の状態に留まると考えられる。このアルミニウムのいくらか (約5000～10,000 ppm) は炭化ケイ

素格子に入り、一方で他の部分（場合によっては約5000 ppm）はアルミナ又はアルミノケイ酸塩として粒子境界部（grain boundary）に拘束される。独立気孔体のバルクに残っている金属アルミニウム（約10,000 ppmまで）は、ゆっくりとのみ緻密化炭化ケイ素のバルクを通して拡散する。従って、炭化ケイ素表面に存在する金属アルミニウムのみが重要である。しかしながら、高温気体雰囲気を通るアルミニウムの拡散に関する拡散データは利用できないと思われるので、炭化ケイ素の表面の金属アルミニウムがシリコンウェハーに移動する程度は簡単には予想できない。

約2重量%のアルミニウム添加剤を持つ配合物から製造した高温圧縮炭化ケイ素セラミックの更なる試験は、多数の興味深い発見を示した。第1に、約半分のアルミニウムが緻密化セラミック体中で説明できなかった。

第2に、残っているアルミニウムの試験は粒子境界部に配置されたいくつかのアルミニウムを含む相の存在を示した。光学顕微鏡写真は、いくらかの気孔に加えて明るい相と暗い灰色の相の両方を示した。エネルギー分散分光計（EDS）による明るい相の特性決定は、主にシリコンとアルミニウムを含み、より少量の鉄、チタン及びバナジウムを伴うことを示した。

X線回析（XRD）による明るい相の特性決定は、 $\beta$ -炭化ケイ素と恐らくいくらかの $\alpha$ -アルミナとしてマトリックスを識別した。しかしながら、アルミナの識別は、 $\beta$ -炭化ケイ素の大きなピークによる遮蔽、及び多数の中間ピークが存在しないことのために決定的ではなかった。金属アルミニウムはXRDによって確認されなかったが、約10,000 ppmのXRDによる金属アルミニウムの検出限界はかなり大きく、この発見は有益ではないと考えられよう。

波長分散分光分析（WDS）による明るい相の特性決定は、極微量のチタン、バナジウム及び炭素を伴う多くのアルミニウムとシリコンの存在を示し、これはEDSの解析と一致している。WDSによる暗い相の特性決定は、より少量のCを伴う多くのAl、O及びSiの存在を示した。これらの発見を以下の表1に要約する。

表 1

	明るい相		暗い相	
	多量	少量	多量	少量
EDS	Si, Al	Fe, Ti, V	—	—
WDS	Si, Al	Ti, V, C	Al, O, Si	C

これらの発見は、明るい相が金属 Al-Si であり、暗い相がアルミナ又はアルミノケイ酸塩であるらしいことを示した。金属 Al-Si のための相図は、Al と Si が液体としては完全に溶解するが、室温では溶解度がほとんど又は全くないことを示す。更に、共融混合物凝固（冷却において 577℃で起こり、Si が 11.3%の共融組成物が作られることが知られている）は、別々の元素アルミニウム及びシリコン相を凝固で作ることが予想される。

前記の解析は、暗い相のアルミニウムは結合（アルミナ又はアルミノケイ酸塩として）しているらしく、明るい相のアルミニウムは金属であることを示唆している。金属アルミニウムの拡散能力は、溶解又はシリコン／酸素結合したアルミニウムのそれよりも遙かに大きいので、この金属（明るい相）のアルミニウムを減少させるための更なる実験を行った。

アルミニウム添加剤の量を SiC 粉末の 1.5 重量%及び 1.0 重量%まで減少させると、明るい相と暗い相の相対濃度の変化が起こった。アルミニウム添加剤が 1.5 重量%では、明るい相と暗い相の両方が見えるが、2 重量%のアルミニウム添加剤を伴って作られた微細構造でよりも明るい（金属）相の相対濃度がより低くなったように思われた。更に、明るい（金属）相はウェハの中央で主に見られ、暗い相は主にウェハの周辺部で観察された。アルミニウム添加剤を更に添加量が 1 重量%になるまで減少させると、暗い（結合した）相のみが検出された。添加剤として 1 重量%のアルミ

ニウムを使用すると、明るい（金属）相は示されなかった。1 重量%のアルミニウム添加剤で作られた高温圧縮体の解析は、1000 ppm～5000 ppm の総アルミニウム濃度を現した。従って、炭化ケイ素粉末に只の 1 重量%のアルミニウムを加えることは、結果として 1000 ppm～5000 ppm の総アルミ



ニウム濃度を持つ本質的に金属アルミニウムを含まない高温圧縮体をもたらす。

これらの発見は以下の一般的な仮説を可能にする。初めの0.5重量%（又は5000ppm）のアルミニウム添加剤は、SiC格子にその中でのアルミニウムの溶解度まで拡散する。巨視的には次の約0.5重量%のアルミニウムは、炭化ケイ素中で通常不純物として存在する0.5重量%～2重量%のシリカから得られるシリコンと酸素原子と組合わさって、ケイ酸塩とアルミン酸塩を作る。次のアルミニウムの部分は金属成分として粒子境界部に留まり、その一部が蒸発する。この仮説は明るい（金属）相部分のアルミニウムの検知性が連続的に減少して行くこと説明する。単純に、アルミニウム添加剤の量が減少すると、最終的に金属相として粒子境界部に入らなければならない「あふれ出す（overflow）」アルミニウムの量が減少する。アルミニウム添加剤含有量が1重量%よりも少ない場合、本質的に全てのアルミニウムが格子内に拡散するか又はシリコン/酸素原子によって固定され、明るい相の（金属）アルミニウムの検出できる金属シリコン相にあふれ出さない。金属アルミニウムの拡散能力は溶解又はケイ酸塩に固定されたアルミニウムのそれよりも遙かに大きく、従ってシリコンウェハーの潜在的な汚染により強く関連するので、これらの発見は、緻密化炭化ケイ素体から何かと問題のある金属アルミニウム相を本質的になくすために、アルミニウム添加剤の量を約1重量%未満に維持するべきだということを示唆する。アルミニウムレベルを制御して金属アルミ

ニウム相を防止することは、再使用の前にダミーウェハーからLPCVDフィルムを取り除くの使用する酸浴の汚染も減少させる。

更に、これらの発見は米国特許第3836673号明細書（「Weaver」）の試験といくらか競合する。この特許明細書は2重量%のアルミニウム添加剤の本質的に全てが高温圧縮の間にSiC格子に拡散することを示し、Weaverはアルミニウムレベルを1重量%未満に制御することの重要性に気が付いていない。しかしながら、Weaverが使用した解析装置（XRD及び電子プローブを含む）は、本発明の解析に必要とされる検知レベルで金属アルミニウム化合物を検出することを期待できない。更に、前記諸発見は遙かに多い（2重量

%～15重量%) アルミナ添加剤を持つ炭化ケイ素体で同様な金属アルミニウム相を発見したスズキの発見、Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd.、36(1)1986、pp25～36と一致すると考えられる。

従って本発明の好ましい態様では、セラミックウェハ―は本質的に少なくとも90重量%の炭化ケイ素、及び2000ppm～8000ppmの全アルミニウムを含み、それによって本質的に全てのアルミニウムが、

- i) SiC格子内のアルミニウム、
- ii) アルミノケイ酸塩化合物、又は
- iii) アルミナ、

のいずれかとして存在する。

好ましい態様において、前記ウェハ―はセラミック粉末を含む未焼成体を緻密化することによって製造し、ここでセラミック粉末は少なくとも90重量%の炭化ケイ素と0.1重量%～1重量%のアルミニウムを含む。態様によっては、セラミック粉末は、典型的に

炭化ケイ素粉末に不純物として存在する0.1～2重量%のシリカも含む。

ダミーウェハ―中の特定の最大レベルの鉄不純物(約5ppm)は、高温酸清浄化を提供することなく隣接するシリコンウェハ―の鉄不純物移動レベルの許容できるレベルを達成するために重要であると考えられることが更に分かった。特に、約60～70ppmのFeを含む緻密化高温圧縮炭化ケイ素ダミーウェハ―は好ましくなくウェハ―を汚染し、約0.8～1.5ppmのFeを含む緻密化高温圧縮炭化ケイ素ダミーウェハ―は近接したシリコン試験ウェハ―の有意の汚染をもたらさないことが分かった。高温圧縮炭化ケイ素ウェハ―(1重量%のアルミニウム添加剤で製造)とシリコンウェハ―を3時間にわたって900℃の窒素雰囲気さらす1つの模擬的なシリコンウェハ―処理雰囲気では、1ppm未満のFeを含む高温圧縮炭化ケイ素ウェハ―によるシリコンウェハ―の鉄汚染は、 $1 \times 10^{10}$  原子/cm<sup>2</sup>(表面測定)未満であることが分かった。従って $10^{10}$  原子/cm<sup>2</sup>の鉄汚染表面仕様に合わせるために、これらの鉄が少ないウェ

ハ-は高温清浄化すること又は薄いCVD予備コーティングを提供することさえなく600~900℃のLPCVD処理で使うことができる。対照的に約60~70ppmのFeを含む同様な高温圧縮炭化ケイ素ウェハ-によるシリコンウェハ-の鉄汚染は、約 $9 \times 10^{10}$  原子/cm<sup>2</sup> (表面測定) であることが分かり、鉄表面汚染の仕様に合わせるために、高温清浄化 (例えば気体DCE又はHCl) 又は厚いCVDコーティングのいずれかが必要であると考えられるのでLPCVDの用途で顧客によって許容されないと考えられる。

高温圧縮炭化ケイ素とシリコンウェハ-を積載したボートを900℃のスチ-ム酸化処理にさらすもう1つの他の模擬的なシリコン

ウェハ-処理雰囲気では、約1.5ppmのFeを含む高温圧縮炭化ケイ素ウェハ- (2%のアルミニウム添加剤を伴う) によるシリコンウェハ-の鉄汚染は、シリコンウェハ-のシリカ層で約 $2.88 \times 10^{11}$  原子/cm<sup>2</sup> (バルク測定) であることが分かった。0.6μmの薄いポリシリコンCVD層でダミーウェハ-を予備コーティングすることは結果として、鉄濃度を只の $9.8 \times 10^{10}$  原子/cm<sup>3</sup> (バルク測定) にする。従って、 $10^{11}$  原子/cm<sup>3</sup>のバルク鉄仕様に合わせるために薄い高価ではないCVD層 (エッチング停止材としてこの工程で既に典型的に提供されている) のみが必要とされるので、このダミーウェハ-は850~900℃のスチ-ムを使用してシリコンウェハ-を酸化する酸化工程で許容できると考えられた。対照的に、約60~70ppmのFeを含む同様な高温圧縮炭化ケイ素ウェハ-によるシリコンウェハ-の鉄汚染は、約 $2 \times 10^{12}$  原子/cm<sup>3</sup> (バルク測定) であることが分かった。鉄が多いダミーウェハ-を厚さ0.6μmのポリシリコンCVD層で予備コーティングすることは、 $6 \times 10^{11}$  原子/cm<sup>3</sup> (バルク測定) の鉄濃度をもたらす。従って、 $10^{11}$  原子/cm<sup>3</sup>のバルク鉄仕様に合わせるために、高温清浄化が必要であると考えられるので、鉄が多いこのダミーウェハ-はLPCVDの用途に受け入れられないと考えられた。

理論に限定されることは望まないが、高温圧縮製品の鉄移動が少ない理由は以下のようなものであると考えられる。解放気孔を持つ炭化ケイ素体の鉄は解放気

孔又は浸透したシリコンの通路を経由して炭化ケイ素体表面に達することができるのに対して、独立気孔を持つ炭化ケイ素体の鉄は、炭化ケイ素格子又は粒子境界部相を通る拡散によってのみ表面に達することができる。鉄は、解放気孔又はシリコンの通路を通して移動する速度よりも遙かに遅い速度で炭化

ケイ素格子及び粒子境界部相を通して拡散するので、独立気孔炭化ケイ素中の大部分の鉄含有物は実質的に移動の問題に貢献しない。すなわち、表面にかなり近い鉄だけが問題になると考えられる。

高温清浄化がなされていない独立気孔炭化ケイ素ダミーウェハー中の鉄濃度を制御する必要性の理解はE z i sによって認識されなかった。E z i sは金属不純物が高温圧縮S i C中に孤立して残り、S i C表面に移動しないことを示唆したが、表面の鉄汚染の重要性を認識していなかった。更に、鉄含有量を制御することによって高温圧縮炭化ケイ素ダミーウェハーが $10^{10}$  Fe原子/cm<sup>2</sup>及び/又は $10^{11}$  Fe原子/cm<sup>3</sup>未満の仕様を達成する可能性は、K a z a k o vらの公開（コーティングしない緻密化S i Cディスクの一般的な欠点を教示する）及びタナカ（高温清浄化及び厚いCVD層の必要性を教示する）と照らして驚くべきものである。

好ましくは本発明の焼結セラミックウェハーは理論密度の少なくとも約95%、より好ましくは理論密度の少なくとも99%の密度を持つ。そのかさ密度（ボウル（boule）でのアルキメデス法で測定）は、少なくとも約3.05 g/cc、好ましくは3.15～3.21 g/ccである。また好ましくは、それは少なくとも約90重量%の炭化ケイ素粒子、より好ましくは少なくとも95重量%の炭化ケイ素粒子を含む。好ましくは炭化ケイ素粒子の少なくとも10%は少なくとも5  $\mu$ mの直径を持ち、より好ましくは炭化ケイ素粒子の少なくとも15%は少なくとも5  $\mu$ mの直径を持つ。好ましい態様では、炭化ケイ素粒子は1～4  $\mu$ m、より好ましくは2～3のD<sub>50</sub>を持つ。その4点曲げ試験は通常約550～約700 MPaである。特性強度（characteristic strength）（リングーオンーリング（ring-on-ring）2軸曲げによって測定）は典型的に約250 MPa～約600 MP

aである。その破壊靱性は通常約2.5～約3.5 MPa・m<sup>1/2</sup>である。そのワイブル係数は一般に少なくとも8、好ましくは少なくとも10、より好ましくは少なくとも15である。その剛性は通常約400～約500 GPaである。それは0.5～5重量%の粒子境界部相（好ましくは0.5～2重量%の粒子境界部相）及びシリカとして0.2～2重量%の酸素を持つようである。酸素含有量をそのように制御すると粒子境界部相は結晶質のまま、熱衝撃破壊の原因となることがあると思われる有害なガラス相が作られないと考えられる。

SiCセラミックで一般に使用する任意の炭化ケイ素粉末又はそれらの先駆物質をその製造に使用することができる。粉末を使用する場合、それは好ましくはα型である。炭化ケイ素粉末は約50 ppmを超えない、好ましくは10 ppmを超えない鉄を含むべきである。SiC粉末の表面積は約6～約15 m<sup>2</sup>/gで、SiC粒子の少なくとも約80%は約0.1～約3 μmの直径を持つべきである。いくつかの態様では、炭化ケイ素粉末のD<sub>50</sub> 平均粒度は少なくとも2 μm、好ましくは少なくとも3 μmである。好ましい態様では、SiC粉末はE 277（商標）-7630で、ノルウェー、LillesandのNorton Companyから入手できる。

多くの態様において炭化ケイ素粉末は焼結助剤、好ましくは金属焼結助剤の補助で緻密化する。これらの態様のいくつかでは、アルミニウム粉末を焼結助剤として選択する。好ましくは、アルミニウムをSiC粉末に加えて配合物を作る。アルミニウムは配合物の0.25重量%～5重量%、好ましくは配合物の約0.5重量%～約1重量%を構成する。焼結助剤として1重量%～2重量%のアルミニウムを使用する場合、結果として得られる炭化ケイ素セラミック

は典型的に合計で0.1重量%～1重量%のアルミニウム、又は配合物に加えたもともとのアルミニウム部分の約10%～50%を含む。好ましくは、よく分配された焼結助剤を提供するためにアルミニウムをドライブレンドによって加える。アルミニウムは金属焼結助剤として明らかに好ましいが、アルミニウムの代わりとして使用することができる他の金属焼結助剤はMg、Ni、Co、Li、Y、希土類及びBを含むことができる。

配合物の 0.1 重量%～3 重量%の量で窒化アルミニウムを焼結助剤として使用することができるが、AlN は典型的な SiC 粉末不純物を伴う低融点粒子境界部相を作り、これらの低融点相は SiC ウェハーが熱衝撃を受けやすくすると考えられるので、その使用は望ましくない。従って、いくらかの態様では炭化ケイ素ウェハーは XRD で検出できる AlN を本質的に含まない。

いくらかの態様では、配合物の 1 重量%～3 重量%の量でアルミナを焼結助剤として使用することができる。しかしながら、結果として得られる炭化ケイ素体は相当する量のアルミニウムで作られたそれと比較してより小さい強度を持つことが分かった。

SiC に基づくセラミックのための焼結助剤としてホウ素も知られているが、ある種の拡散工程でのその存在は広範に邪魔にされる。従っていくらかの態様では、本発明のセラミックは好ましくは 0.5 重量%未満、より好ましくは 0.1 重量%未満、最も好ましくは 10 ppm 未満のホウ素を含む。

いくらかの態様では、金属焼結助剤と炭素の両方を焼結助剤として共に使用する。好ましい態様では、アルミニウムを配合物の約 0.25～約 0.75 重量%、好ましくは約 0.4～約 0.6 重量%の量で加え、そして炭素を有機樹脂として加えて、炭素の合計が配合物の約 1～約 2 重量%、好ましくは約 1.3～約 1.7 重量%に

なるようにする。

更に他の態様では炭素を唯一の焼結助剤として使用する。これらの態様では、炭素を有機樹脂として加えて、炭素の合計が配合物の約 1～約 2 重量%、好ましくは約 1.3～約 1.7 重量%になるようにする。

粉末配合物の均一性を増加させるために、アルミニウムと炭化ケイ素の配合物を 0.1 時間～16 時間にわたって粉砕することができる。混合の他のもう 1 つの好まし方法では、SiC 粉末をコーティングする塩（例えば酢酸アルミニウム）として、金属焼結剤を導入する。金属塩によって提供されたコーティングは結果として、より均一な焼結助剤の分配をもたらし、それによって必要とされる金属焼結助剤の量を減少させる。炭化ケイ素粒子をコーティングする塩として金属

焼結助剤を加えるいくつかの態様では、焼結助剤の量は配合物の約0.5重量%～1重量%を構成する。

前記の炭化ケイ素／焼結助剤配合物は典型的に高温圧縮によって緻密化するが、アルゴン中又は窒素中のいずれかでのガス圧焼結による緻密化は同等の結果をもたらす。好ましくは米国特許第3836673号明細書（ここで参照してこの明細書の記載に加える）で説明される基礎技術を使用して、高温圧縮炭化ケイ素ボウルを作る。従来の高温圧縮の浸透（soak）時間（すなわち0.5時間～5時間、好ましくは0.5～2時間）、温度（1600℃～2100℃、好ましくは1950℃～2100℃）、及び圧力（20MPa～350MPa、好ましくは20～30MPa）を本発明に従って使用することができる。1つの態様では、炭化ケイ素／アルミニウム配合物をCS-グレードグラファイトスリーブに注いで、その後2050℃及び20MPaで約0.5時間高温圧縮する。

高温圧縮炭化ケイ素物質を製造する1つの好ましい方法では、約

98重量%のSika IDS SiC粉末及び約2重量%のアルミニウム（ケンタッキー州ルーイヴィルのReynolds社から入手できる粉砕されたもの、400グレード）を約6分間にわたってStephan配合機でドライブレンダーする。配合物をその後、DAG-コーティングをされた2050℃のグラファイト型において3000psiで収縮が終わるまで（例えば約30分間）高温圧縮した。この物質の得られた密度は約3.2g/ccであった。

高温圧縮炭化ケイ素物質を製造するもう1つの他の好ましい方法では、約98重量%のSika IDS SiC粉末、1.5重量%のVarcum樹脂及び約0.5重量%のアルミニウム（酢酸アルミニウムとして添加）の混合物を、約16時間にわたってポリウレタンミルにおいてSiC媒体でボールミル粉砕した。粉砕の後で、スラリーを325～500メッシュのふるいを通し、その後ステンレス鋼のパンで乾燥した。乾燥後、粉末をアルゴン雰囲気において約2時間にわたり1200℃で焼した。この焼に続いて、粉末を約6分間にわたりStephanブレンダーにおいて解凝集させた。粉末をその後約2050℃及び3000psiで約2時間にわたってDAG-コーティングされたグラファイト型

で高温圧縮した。この物質の結果として得られた密度は $3.11\text{ g/cc}$ 、又は理論密度の97%であった。

緻密化炭化ケイ素セラミックを製造する更に他のもう1つの方法では、約98重量%のE277 SiC粉末と約2重量%のアルミニウムの混合物を、イソプロピルアルコール中で約30時間にわたって炭化タングステン媒体によってボールミル粉砕した。粉砕の後で、スラリーを325~500メッシュのふるいに通し、その後ステンレス鋼パンで乾燥した。乾燥粉末ケーキをStephanブレンダーで6分間にわたって解凝集した。配合物をその後、2035

℃及び3000 psiで約30分間にわたってDAGコーティングされたグラフィイト型で高温圧縮した。結果として得られた密度は約 $3.35\text{ g/cc}$ 、又は理論密度の100%超であり、それによってボールミル粉砕工程での望ましくない炭化タングステン汚染を示した。

一旦本発明のセラミックを緻密化させると、それらを約0.3~2mm、典型的に約0.625mm~0.75mmの厚さを持つウェハーに典型的にスライスする。スライスは炭化ホウ素切削媒体を持つワイヤーソー(wire saw)で典型的に行う。その後ウェハーを適切な平面度(flatness)及び平滑さ(smoothness)の仕様に研削する。

ウェハーを積載したボートをLPCVD工程で使用する場合、それらを典型的に炉に配置し、600℃~900℃、しばしば600℃~800℃の処理温度にさらす。更に、雰囲気は典型的に不活性ガス、例えばアルゴン及び窒素、又は活性ガス、例えば酸素及びシランを含む。いくつかの工程では、これらの条件はポリシリコン、窒化ケイ素又はシリカをシリコンウェハーに堆積させるように働く。

所望ならば、高純度のCVD層をSiCダミーウェハーの表面に提供することができる。このCVD層は、高温でウェハーから雰囲気への金属不純物の移動を妨げる拡散バリヤーを作る。これは典型的に、高純度の不透過性のセラミック、例えば炭化ケイ素でダミーウェハーをCVDコーティングすることを含む。炭化ケイ素によるCVDコーティングを選択する場合、それは任意の従来のCVD S



i C法で行うことができる。同様に、本発明の炭化ケイ素ウェハースは誘電体物質、例えば多結晶シリコン、窒化ケイ素又は二酸化ケイ素でCVDコーティングすることができる。一般に、CVD予備

コーティングの厚さは0.1～5 $\mu$ m未満、典型的に0.1～1 $\mu$ m、より典型的には0.1～0.5 $\mu$ mである。

少なくとも125 $\mu$ m、好ましくは少なくとも約150mm、より好ましくは少なくとも約200mmの直径、約0.3～約1mm、好ましくは約0.625mm～0.75mmの厚さ、約25 $\mu$ m～約150 $\mu$ m、好ましくは約75 $\mu$ m未満の平面度、及び算術平均で約0.5 $\mu$ m未満、好ましくは約0.2 $\mu$ m～0.4 $\mu$ mの平滑さを持つ高温圧縮炭化ケイ素ダミーウェハースがこの態様に従って得られる。0.2～0.4 $\mu$ mの範囲の平滑さはLPCVDの適用で堆積させる膜の優れた接着のために望ましく、これは処理の間に膜が剥がれ落ちて問題のある粒子をあまり作らないようにすると考えられる。

本発明に関して「体積%」は体積分率を意味し、「重量%」は重量分率を意味する。ウェハースの平面度は機械的な刻み(indentation)によって決定する。ウェハースの平滑さは接触分布(contact profilometry)によって決定し、算術平均(Ra)で表す。「ポート」は、水平及び垂直ポートを含む。

#### 例1

この例は本発明のウェハースを製造する方法を示す。

98重量%の炭化ケイ素粉末Sと2重量%のアルミニウム粉末(400微粉碎したもの、Reynolds Aluminumから)を5分間にわたってドライブレンドした。アルミニウム粉末は約4.5 $\mu$ mの平均粒度を持ち、約1重量%のアルミナ不純物を含んでいた。3つの炭化ケイ素粉末(粉末S、粉末U、及び粉末F)を本発明の高温圧縮炭化ケイ素ウェハースを製造するための候補として選択した。これらの粉末の重要な特徴のいくつかを以下の表2に与

える。

表 2

粉 末	<u>S</u>	<u>U</u>	<u>F</u>
D <sub>90</sub> (μm)	6.23	5.62	2.19
D <sub>50</sub> (μm)	2.09	2.02	0.97
D <sub>10</sub> (μm)	0.29	0.35	0.28
SiO <sub>2</sub> (重量%)	1.72	0.44	0.67
合計O (重量%)	1.21	0.49	0.69
遊離C (重量%)	0.31	0.15	0.23
鉄 (ppm)	300	10	50

配合物をグラファイトダイの内側の直径5インチ、厚さ1/4インチのグラファイトスリーブに装填した。配合物をその後、30分の浸透時間 (soak time) でアルゴン雰囲気中において2050℃及び42トン (3,000 psi 又は20MPa) で高温圧縮した。

緻密化したセラミックをその後サンドブラストしてグラファイトスリーブの残物を取り除き、外側の直径を約150mmに機械加工した。6つのウェハーをTOS ODグラインダーでボウルからスライスして約1mmの厚さにし、その後150グリットのダイヤモンド砥石で研削して厚さを約0.6mmにした。ウェハーをその後超音波清浄化し、60秒間にわたってHF/HCl/DI (1:1:4) 酸溶液 (CVD酸) 中でエッチングした。DIすすぎ後に、空気を流しながらウェハーを乾燥した。

これらの物質のそれぞれための密度、特性強度、Weibull係数、及びアルミニウムバルク不純物レベルを以下の表3に示す。

表 3

2重量%のアルミニウム添加剤を伴う高温圧縮炭化ケイ素

	<u>S</u>	<u>U</u>	<u>F</u>
密 度 (g/cc)	3.20	3.19	3.21
強 度 (MPa)	325	519	391
Weibull係数	11.4	8.2	15.1

Al (バルク ppm)	9250	5950	6450
Fe (バルク ppm)	73	1.5	24
Ni (バルク ppm)	18	0.3	3.4
V (バルク ppm)	33	0.75	42
Ti (バルク ppm)	16	3.5	12
Cr (バルク ppm)	5.3	0.8	2.9

この表から分かるようにそれぞれの物質はほぼ同じ密度を持つが、粉末Uから作った物質はかなりより強い。加えて、それは一般に比較的少ないレベルの金属不純物を持つと考えられる。金属アルミニウムはこれら全てのウェハーで検出することができた。

## 例2

この例は、適度な温度のシリコンウェハー処理条件で、2重量%のアルミニウムを持つ配合物から作られた炭化ケイ素ウェハーによってシリコンウェハーに与えられる不純物移動のレベルを試験する。

不純物移動レベルを決定するために、例1で作ったウェハーの組のそれぞれからのウェハーを模擬的なLPCVD処理条件にかけた。前記のように作られた高温圧縮ウェハーを、石英ウェハーポート（基礎環境（background）汚染を最小化するために使用する）に配置し、その後これを石英処理管に配置した。粉末Uから製造したウェハーを最も上流側に配置し、粉末Sから製造したウェ

ハーを最も下流側に配置した。直径125mmのシリコン試験ウェハーを、それぞれの高温圧縮SiCウェハーに近接した下流のスロットに配置し、シリコン標準対称ウェハーをポートの上流端と下流端の両方に配置した。それぞれの試験グループの間にシリコンバッフルも配置して、交互の汚染（cross-contamination）を最小化した。窒素を流しながら雰囲気を900℃に加熱して3時間維持した。この条件は、LPCVDの適用で最も厳しい場合の条件を模擬していると考えられる。

アルミニウム移動をVPD-GFAA（蒸気相分解－グラファイト炉原子吸収）によって評価し、鉄汚染をTXRFによって評価した。この例の1つの目的は

、異なるバルク鉄濃度を持つウェハーによってもたらされる鉄汚染のレベルを評価することであった。しかしながら積載されたボートの試験後に観察すると、それが試験を容易にするための方向に一致しない様式で試験炉内に配置されていたことが明らかになった。物理的な印をダミーウェハーに記していなかったため、それぞれのダミーウェハーが特定のS、U、又はF粉末から製造されたものであると正確に識別できる保証がなかった。従って、特定の濃度を特定のウェハーに帰することなく、まとめて結果を報告することが適切であると考えられた。

これらのウェハーからの鉄汚染物質はそれぞれ $1.6 \times 10^{10}$  Fe原子/cm<sup>2</sup> (表面測定) であり、アルミニウム汚染は $0.87 \sim 3.87 \times 10^{11}$  Al原子/cm<sup>2</sup> (表面測定) の範囲であることが分かった。疑わしいウェハーの配置の失敗にもかかわらず、最も大きい鉄移動値はそれでもなおウェハーS (鉄濃度が73 ppm) でもたらされたとかなり強く考えられる。

アルミニウムに関しては、これらのウェハーのいくつかは $10^{11}$

原子/cm<sup>2</sup>のアルミニウム移動の仕様に本質的に合う低いアルミニウム汚染レベル ( $0.87 \times 10^{11}$  原子/cm<sup>2</sup>) をもたらすが、他のいくつかのウェハーはいくらかより大きい (すなわち $3.87 \times 10^{11}$  原子/cm<sup>2</sup>)。しかしながら、より高いアルミニウムレベルは単純に薄いCVDセラミック層でダミーウェハーを予備コーティングすることによって、 $10^{11}$  原子/cm<sup>2</sup>の仕様を下まわって適切に減少させることができると考えられる。従って、5000～10000 ppmの合計アルミニウム及び検出可能な金属アルミニウムを持つ炭化ケイ素ダミーウェハーに薄いCVD予備コーティングを提供することは、600～900℃の雰囲気でのシリコンウェハー処理で、アルミニウム汚染のためのアルミニウムの仕様に合わせるのに必要十分な段階であると考えられる。単なる予備コーティングが、これらのウェハーを仕様に合わせるために必要な全てであることの発見は、多孔質拡散部品中のppmでのアルミニウムレベル、緻密なSiC拡散部品の厚いCVD層、及びこれらのウェハー中の金属アルミニウムの存在、を指定する技術に照らすと予想外である。

鉄に関しては、これらのウェハー（予備コーティングをされておらず、且つ少なくとも1.5 ppmの鉄を含む）で $10^{10}$ 原子/cm<sup>2</sup>の鉄移動の仕様に合うものはないが、最小量の鉄を移動させるウェハーは、薄いCVDセラミック層でダミーウェハーを単に予備コーティングすることによって、 $10^{10}$ 鉄原子/cm<sup>2</sup>の仕様未満にふさわしく減少させることができると考えられる。しかしながら、他のウェハーのいくつかは遙かに高いレベル（すなわち11.2及び52.5× $10^{10}$ 原子/cm<sup>2</sup>）の鉄を移動させた。シリコンウェハーの高度の鉄汚染を与えるこれらのウェハーは、仕様に合わせるために高温清浄化（例えば気体DCE又はHClによる）が

必要であると予想されるので、LPCVDの用途では顧客に受け入れられないと考えられる。

高温圧縮炭化ケイ素製品の金属汚染物が外側の雰囲気に対して本質的に不活性なポケット内に存在することを示唆し、そのために高温圧縮ダミーウェハーの表面鉄汚染の影響を認識していなかったEzizの教示と、鉄に関する前記の発見は矛盾する。高温清浄化及び厚いCVD層を教示したタナカと照らしても、この発見は驚くべきである。

#### 例4

この例は、通常の温度のシリコンウェハー処理条件下で、1重量%のアルミニウムを持つ配合物から製造した炭化ケイ素ウェハーによってシリコンウェハーに与えられる不純物の移動レベルを調べる。

アルミニウム添加物を配合物の1重量%に限定することを除いて、前記例1で開示した方法と実質的に同様の方法で高温圧縮炭化ケイ素物質を製造し、そしてスライス及び研削した。

これらの物質それぞれの密度、特性強度、Weibull係数、及びバルク不純物レベルを以下の表4に示す。

表4

1重量%のアルミニウム添加剤を伴う高温圧縮炭化ケイ素

S

U

F

密度 (g/cc)	3.10	3.11	3.18
強度 (MPa)	279	317	356
Weibull係数	7.9	9.9	10.8
Al (バルク ppm)	2300	4300	6450
Fe (バルク ppm)	64	0.8	17
Ni (バルク ppm)	19	0.03	1.7
V (バルク ppm)	37	0.24	19
Ti (バルク ppm)	13	2.0	25
Cr (バルク ppm)	5.0	0.4	2.9

ウェハーUはウェハーSよりも高いバルクアルミニウムレベルを持つが、驚くべきことに、ウェハーSが検出可能な金属アルミニウムを持ち、ウェハーUが検出可能な金属アルミニウムを持たないことが発見された。これらのそれぞれの群からのウェハーを、前記のように不純物移動分析のために模擬的なLPCVD条件にさらした。以下の表5で与えられる結果は、上流の対称標準ウェハーで見出されるレベルを引いた2つの試験の平均を示す。

表5

	<u>S</u>	<u>U</u>	<u>F (破損)</u>
Al ( $10^{10}$ 原子/cm <sup>2</sup> )	32	4.4	13.3
Fe ( $10^{10}$ 原子/cm <sup>2</sup> )	9.0	<1	215
Ni ( $10^{10}$ 原子/cm <sup>2</sup> )	<1	<1	5.7
Na ( $10^{10}$ 原子/cm <sup>2</sup> )	13	0.4	8.8
Ti ( $10^{10}$ 原子/cm <sup>2</sup> )	<1	1.8	2.3
Cr ( $10^{10}$ 原子/cm <sup>2</sup> )	12.7	1	<1

ウェハーSの合計アルミニウム含有量が比較的少ないにもかかわらずウェハーSによるアルミニウム移動が比較的多い(ウェハーUと比較して)ことは、合計アルミニウム濃度を減少させるよりも金属アルミニウムをなくすことがより重要であることを示唆する。

炭化ケイ素粉末Sから製造したウェハーは高レベルの鉄汚染を与えるので、処

理の間の少ない鉄移動を確実にするためには高温清浄化が必要のようである。それぞれ、粉末Uからもたらされる鉄とアルミニウムの移動の値は、それぞれ  $10^{10}$  Fe原子/cm<sup>2</sup>と  $10^{11}$  Al原子/cm<sup>2</sup>の処理仕様に合う。従って、600℃～900

℃の温度を含むいくつかの処理のための鉄移動の仕様に合わせるために、鉄濃度が1ppm未満であることを要求するのは、予備コーティングする必要さえないダミーウェハーを製造するのに重要であると考えられる。しかしながら、850℃～900℃の範囲での処理のためにダミーウェハーを予備コーティングすることは望ましいと考えられる。更に、600℃～900℃の温度を含むいくつかの処理のための鉄移動の仕様に合わせるために予備コーティングする必要さえないダミーウェハーを製造するのに、アルミニウム濃度が5000ppm未満であり、そして金属アルミニウムが検出可能ではないことはを要求することは重要である。

前記のように、炭化ケイ素粉末Fで製造したウェハーは処理の間に破損し、そのためにその移動の値は破壊によって信用できなくされたようである。これらのウェハーは粉末S及びUから製造したウェハーよりも高い密度と強度を持っていたが、より小さいD<sub>90</sub> 粒度を持っていた。より詳しくは、粉末Fから作られたウェハーはたったの約2μmのD<sub>90</sub> 粒度を持っており、一方で粉末S及びUから作られたウェハーのそれぞれは約5μmのD<sub>90</sub> を持っていた。従って、炭化ケイ素ダミーウェハーはこれらのLPCVD拡散及び酸化条件に耐えるために、少なくとも5μmのD<sub>90</sub> を持つべきであるということに結論付けられた。

#### 例5

この例は900℃のスチームを使用する処理の影響を調べる。

前記例1に実質的に従って粉末S及び粉末Uから作られたウェハーを、処理雰囲気38分間の900℃スチーム及び20分間の900℃の窒素を含むことを除いて、例4で説明した条件と実質的に同様な条件下で試験した。試験1は湿式清浄化を含み、試験2はポリシリコンの6000Åの層でダミーウェハーを予備コーティング

することを含み、そして試験3は予備コーティングしたダミーウェハーを1050℃のDCEで2時間及び1050℃のHClで1.5時間にわたって更に清浄化にすることを含む。使用した技術はSPVであり、バルク鉄濃度に関して表6に結果を報告する。また、適用可能な目標は $10^{11}$  Fe原子/cm<sup>3</sup>である。

表6

鉄の移動 ( $10^{11}$  Fe原子/cm<sup>3</sup>)

試 験	清浄化	ウェハーS	ウェハーU
1	湿式	20	2.8
2	6000Åポリシリコン堆積	6	0.98
3	高温DCE	0.4	1.2

この場合、ポリシリコンの0.6 μm予備コーティング層が3のファクターで鉄汚染を効果的に減少させることが観察できる。金属汚染の移動を減少させる手段としてのそのような薄い予備コーティングの使用は当該技術分野では知られていない。

ウェハーUは、従来のポリシリコンの薄い予備コーティングが850℃～900℃のスチームを含む処理のための鉄の仕様に合わせるために必要と考えられる全てなので、LPCVDの用途で顧客に受け入れられると考えられそうである。対照的に、高温圧縮炭化ケイ素ウェハーSによるシリコンウェハーの比較的高い鉄汚染は、仕様に合わせるために高温清浄化（例えば気体DEC又はHClによる）が必要なので、LPCVDの用途で顧客に受け入れられないと考えられる。更に、試験2で示されるように、ウェハーSに対しては単に窒化ケイ素の予備コーティングを加えただけでは鉄の仕様未満の移動レベルに適切に減少しない。従って、鉄濃度を2 ppm未満にすることを要求して、予備コーティングを提供することは、850℃～900℃のスチームを含む用途での鉄移動の仕様に合うダ

ミーウェハーを製造するために重要である。

#### 例6

この例は、850℃超えない処理温度の効果を試験する。

前記例1に実質的に従って粉末S及びUから製造したウェハーを、雰囲気が約



30分間と考えられる時間の800℃のスチームであることを除いて、例1に記載された条件と実質的に同様な条件下で試験した。ウェハーは湿式清浄化にかけ、予備コーティングはしなかった。使用した技術はMCITで、マイクロ秒で結果を表7に報告する。ここで比較的大きい値は比較的小さい移動に対応する。

表7

## 少数担体寿命

	<u>平均</u>	<u>標準偏差</u>	<u>最大</u>	<u>最少</u>
Si対照標準	135	35	225	25
ウェハーU	125	33	195	30
ウェハーS	96	27	185	35

表7から分かるように粉末Uから製造したウェハーは、その平均移動値がダミーシリコンウェハーの平均移動値の標準偏差一つ分に入るので、ダミーシリコンウェハーとほとんど同様に良い働きをする。対照的にウェハーSの平均移動値は、ダミーシリコンウェハーの平均移動値の標準偏差一つ分を超える。

更に、この用途のための性能の仕様は平均が少なくとも $100 \times 10^{-6}$ 秒なので、ウェハーUは本質的に仕様に合い、ウェハーSは合わない。従って、予備コーティングを提供せずに約5ppm未満の鉄濃度を要求することは、約600℃～850℃の雰囲気でのLPCVD又は酸化の用途での鉄移動の仕様に合うダミーウェハーを製造するために重要であると考えられる。しかしながら、所望ならば予備コーティングを使用してもよい。

前記の例を以下に要約する。

## 鉄

<u>鉄濃度</u>	<u>900℃ N<sub>2</sub></u>	<u>900℃スチーム/N<sub>2</sub></u>	<u>800℃スチーム</u>
73/64ppm	失格	失格	失格
1.5ppm	?	予備コートなら合格	合格
0.8ppm	合格	試験せず	試験せず

## アルミニウム

<u>アルミニウム濃度(ppm)</u>	<u>金属Al</u>	<u>900℃ N<sub>2</sub></u>	<u>800℃スチーム</u>
----------------------	-------------	---------------------------	-----------------

5950	あり	予備コートなら合格	合格
6450	あり	予備コートなら合格	試験せず
9250	あり	予備コートなら合格	?
4600	なし	合格	試験せず
2300	あり	予備コートなら合格	試験せず

## 【手続補正書】

【提出日】1999年5月17日(1999. 5. 17)

## 【補正内容】

(1) (ア) 明細書第27頁6行及び17行、28頁1行、「3000psi」を『3000psi(20MPa)』と補正する。

(イ) 明細書第30頁11行、「5インチ」を『5インチ(13.7cm)』と補正する。

(ウ) 明細書第30頁11行から12行、「1/4インチ」を『1/4インチ(0.635cm)』と補正する。

(2) 請求の範囲を別紙の通り補正する。

## 請求の範囲

1. シリコンウェハの処理における炭化ケイ素セラミックウェハの使用方法であって、以下のa)及びb)の工程を含む方法。

a) ウェハの挿入のために形成された複数のスロットを持ち、第1のスロットはシリコンウェハを挿入されており、第2のスロットは炭化ケイ素ダミーウェハを挿入されているウェハポートを供給する工程であって、該炭化ケイ素ダミーウェハが0.3mm～1.0mmの厚さ、少なくとも125mmの直径、独立気孔、少なくとも5 $\mu$ mのD<sub>90</sub>粒度、少なくとも8のWeibull係数、及び理論密度の少なくとも90%の密度を持ち、更に、

i) 少なくとも90重量%の炭化ケイ素粒子であって、1 $\mu$ m～4 $\mu$ mのD<sub>50</sub>を持つSiC粒子、及び

ii) 5重量%未満の遊離シリコン、を含むものである工程。

b) 装填されたポートを、温度が300℃～900℃の雰囲気中に少なくとも0.5時間さらす工程。

2. シリコンウェハの処理における炭化ケイ素ダミーセラミックウェハの使用方法であって、以下のa)及びb)の工程を含み、

少なくとも1000℃の温度の気体清浄化流体によって、炭化ケイ素ダミーウ

ウェハーの前処理をしないで工程b)を行い、そして

炭化ケイ素ダミーウェハーが工程b)の初めに少なくとも $5\mu\text{m}$ の厚さを持つCVD層を実質的に持たない方法。

a) ウェハーの挿入のために形成された複数のスロットを持ち、第1のスロットはシリコンウェハーを挿入されており、第2のスロットは炭化ケイ素ダミーウェハーを挿入されているウェハーポートを提供する工程であって、該炭化ケイ素ダミーウェハーが $0.3\text{mm}\sim 1.0\text{mm}$ の厚さ、独立気孔、及び理論密度の少なくとも90%の密度を持ち、更に、

- i) 少なくとも90重量%の炭化ケイ素粒子、
- ii) 5重量%未満の遊離シリコン、及び
- iii)  $1.5\text{ppm}\sim 5\text{ppm}$ 未満の鉄不純物含有物、

を含む工程。

b) 装填されたポートを、温度が $300^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の雰囲気中に少なくとも0.5時間さらす工程。

3. シリコンウェハーの処理における炭化ケイ素ダミーセラミックウェハーの使用方法であって、以下のa)及びb)の工程を含み、

少なくとも $1000^{\circ}\text{C}$ の温度の気体清浄化流体によって炭化ケイ素ダミーウェハーの前処理をしないで工程b)を行い、そして

炭化ケイ素ダミーウェハーが工程b)の初めに少なくとも $5\mu\text{m}$ の厚さを持つCVD層を実質的に持たない方法。

a) ウェハーの挿入のために形成された複数のスロットを持ち、第1のスロットはシリコンウェハーを挿入されており、第2のスロットは炭化ケイ素ダミーウェハーを挿入されているウェハーポートを提供する工程であって、該炭化ケイ素ダミーウェハーが $0.3\text{mm}\sim 1.0\text{mm}$ の厚さ、独立気孔、及び理論密度の97%~100%の密度を持ち、更に、

- i) 少なくとも99重量%の炭化ケイ素粒子、
- ii) 5重量%未満の遊離シリコン、及び
- iii)  $1\text{ppm}$ を超えない鉄不純物含有物、

を含むものである工程。

b) 装填されたボートを、温度が600℃～900℃の雰囲気になくとも0.5時間さらす工程。

4. シリコンウェハーの処理における炭化ケイ素セラミックウェハーの使用方法であって、以下のa)及びb)の工程を含み、

少なくとも1000℃の温度の気体清浄化流体によって炭化ケイ素ダミーウェハーの前処理をしないで工程b)を行い、そして

炭化ケイ素ダミーウェハーが工程b)の前に少なくとも5μmの厚さを持つCVD層を実質的に持たない方法。

a) ウェハーの挿入のために形成された複数のスロットを持ち、第1のスロットはシリコンウェハーを挿入されており、第2のスロットは炭化ケイ素ダミーウェハーを挿入されているウェハーボートを提供する工程であって、該炭化ケイ素

ダミーウェハーが0.3mm～1.0mmの厚さ、独立気孔、及び理論密度の少なくとも90%の密度を持ち、更に以下のi)～iii)を含む工程。

i) 少なくとも90重量%の炭化ケイ素粒子、

ii) 5重量%未満の遊離シリコン、

iii) ーバルクアルミニウムが合計で5,000ppm～10,000ppm (GDMSで検出)であり、及びEDSで検出可能な量の金属アルミニウムを含むこと、又は

ーバルクアルミニウムが合計で1,000ppm～5,000ppmであり、EDSで測定したときに金属アルミニウムが本質的に存在せず、そして窒素が500ppm未満であること、

のいずれかで特徴付けられるアルミニウム含有量。

b) ウェハーボートを、300℃～900℃の温度の雰囲気になくとも0.5時間さらす工程。

5. 5重量%未満の遊離シリコン、0.5mm～1.0mmの厚さ、少なくとも125mmの直径、理論密度の少なくとも90%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであって、少なくとも90重量%の炭化ケイ素粒子、少

なくとも8のWeibull係数、及び少なくとも $5\mu\text{m}$ の $D_{90}\text{SiC}$ 粒度を含み、 $1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ の $D_{50}$ を持つ $\text{SiC}$ 粒子を持つウェハー。

6. 5重量%未満の遊離シリコン、 $0.3\text{mm}\sim 1.0\text{mm}$ の厚さ、理論密度の少なくとも90%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであって、少なくとも90重量%の炭化ケイ素粒子を含み、 $1.5\text{ppm}\sim 5\text{ppm}$ 未満の鉄不純物含有量を持ち、少なくとも $5\mu\text{m}$ の厚さを持つCVD層を実質的に持たないウェハー。

7. 5重量%未満の遊離シリコン、 $0.3\sim 1.0\text{mm}$ の厚さ、理論密度の97~100%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであって、少なくとも99重量%の炭化ケイ素粒子を含み、且つ $1\text{ppm}$ を超えない鉄不純物含有量を持つウェハー。

8. 5重量%未満の遊離シリコン、 $0.5\text{mm}\sim 1.0\text{mm}$ の厚さ、理論密度の少なくとも90%の密度、及び独立気孔を持つ焼結セラミックウェハーであつ

て、少なくとも90重量%の炭化ケイ素粒子を含み、

—バルクアルミニウムが合計で $5,000\text{ppm}\sim 10,000\text{ppm}$  (GDMSで検出) であり、及びEDSで検出可能な量の金属アルミニウムを含むこと、又は

—バルクアルミニウムが合計で $1,000\text{ppm}\sim 5,000\text{ppm}$ であり、EDSで測定したときに金属アルミニウムが本質的に存在せず、且つ窒素が $500\text{ppm}$ 未満であること、  
のいずれかを特徴とするアルミニウム含有量を持つウェハー。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 98/03831

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC6: C04B 35/565, C30B 29/36, H01L 21/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC6: C23C, C30B, H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0582444 A1 (CVD INCORPORATED), 9 February 1994 (09.02.94), page 2, line 1 - page 3, line 26; page 7, line 9 - page 8, line 58, claims 1-9	1-49
A	EP 0340802 A2 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 8 November 1989 (08.11.89), page 2, line 1 - page 3, line 46; page 4, line 7 - line 28	1-49
A	WO 9626910 A1 (SAINT-GOBAIN/NORTON INDUSTRIAL CERAMICS CORPORATION), 6 Sept 1996 (06.09.96), page 1, line 1 - page 2, line 33	1-49
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 June 1998		08.07.1998
Name and mailing address of the ISA, European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Nils Engnell

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 98/03831

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4998879 A (BRYAN D.FOSTER ET AL), 12 March 1991 (12.03.91)  --	1-49
A	US 4619798 A (TAKASHI TANAKA ET AL), 28 October 1986 (28.10.86)  --	1-49
A	US 4587928 A (TOSHIO YONEZAWA ET AL), 13 May 1986 (13.05.86)  --	1-49
A	J.Electrochem.Soc., Volume 138, No 5, May 1991, A.Reisman et al, "Differences in Surface Erosion of Silicon Wafers Annealed in "Si-Loaded", SiC-Coated and Pure SiC Carriers", page L1 - page L3  -----	1-49



INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.

PCT/US 98/03831

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0582444 A1	09/02/94	CA 2099788 A	01/02/94
		CA 2099833 A,C	01/02/94
		DE 69309375 D,T	10/07/97
		EP 0588479 A,B	23/03/94
		HK 119997 A	05/09/97
		IL 106417 A	12/09/96
		JP 6199513 A	19/07/94
		JP 6206718 A	26/07/94
		KR 9702892 B	12/03/97
		US 5374412 A	20/12/94
		US 5465184 A	07/11/95
		US 5474613 A	12/12/95
		CA 2104411 A	24/05/94
		DE 69316172 D,T	16/04/98
		EP 0599468 A,B	01/06/94
		IL 106864 A	15/04/97
		JP 2667357 B	27/10/97
		JP 6239609 A	30/08/94
		KR 9708982 B	03/06/97
		US 5604151 A	18/02/97
		US 5612132 A	18/03/97
EP 0340802 A2	08/11/89	DE 68909481 D,T	28/04/94
		JP 1282152 A	14/11/89
		US 4999228 A	12/03/91
		JP 1282153 A	14/11/89
WO 9626910 A1	06/09/96	AU 5180496 A	18/09/96
		CA 2188290 A	06/09/96
		CZ 9603211 A	16/04/97
		EP 0758310 A	19/02/97
US 4998879 A	12/03/91	AT 113574 T	15/11/94
		CA 1332698 A	25/10/94
		CN 1025070 B	15/06/94
		CN 1039893 A	21/02/90
		DE 68919113 D,T	09/03/95
		EP 0339573 A,B	02/11/89
		ES 2065934 T	01/03/95
US 4619798 A	28/10/86	JP 2148719 A	07/06/90
		JP 1512601 C	09/08/89
		JP 60138914 A	23/07/85
US 4587928 A	13/05/86	JP 63056700 B	09/11/88
		GB 1571306 A	16/07/80
		JP 52077590 A	30/06/77

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 トマノビチ, ジョン エー.

アメリカ合衆国, デラウェア 19701, ベア, ミラノ ドライブ 119